

HIGHLY WATER-ABSORBING SUBSTANCE BASED ON STARCH AND POLYACRYLONITRILE, AND ITS PREPARATION

Patent Number: JP61040341
Publication date: 1986-02-26
Inventor(s): YAMAGUCHI MAGOICHI
Applicant(s): NIPPON SHOKUHIN KAKO KK
Requested Patent: ☐ JP61040341
Application Number: JP19840161162 19840731
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L3/00; C08L33/20
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To prepare a highly water-absorbing substance having remarkably improved absorption of an aqueous solution containing salts, and water-absorption after the heat-treatment, easily, by saponifying a mixture of starch and polyacrylonitrile with an alkali.

CONSTITUTION: The objective highly water-absorbing substance can be prepared by mixing (A) starch selected from natural starch (e.g. corn starch, potato starch, etc.), processed starch (e.g. etherified starch, esterified starch, etc.), starch-containing powder (e.g. corn grits, corn flour, etc.) and decomposed starch (having a polymerization degree of ≥ 1) and (B) a polyacrylonitrile having a molecular weight of $\geq 100,000$, preferably $\geq 300,000$ and prepared by the polymerization of acrylonitrile in an aqueous solution preferably using a persulfate as a catalyst, and saponifying the mixture at an alkali concentration of 0.5- 7.5N, at 85-200 deg.C for 1-3hr. The weight ratio of A/B (solid basis) in the mixture is 0.2-10, preferably 0.3-4.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-40341

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)2月26日

C 08 L 3/00
33/206847-4J
7142-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 澱粉-ポリアクリロニトリル系高吸水性物質及びその製造方法

⑰ 特 願 昭59-161162

⑱ 出 願 昭59(1984)7月31日

⑲ 発 明 者 山 口 孫 一 横浜市緑区恩田町3208-3

⑳ 出 願 人 日本食品化工株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外3名

明 細 書

1. 発明の名称 澱粉-ポリアクリロニトリル系
高吸水性物質及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 澱粉(A)とポリアクリロニトリル(B)との混合物を、アルカリケン化してなる高吸水性物質。
- (2) 澱粉が、天然澱粉、化工澱粉、含澱粉粉末及び澱粉分解物からなる群から選ばれる一員である、特許請求の範囲第(1)項記載の高吸水性物質。
- (3) 澱粉分解物の重合度が1以上である、特許請求の範囲第(2)項記載の高吸水性物質。
- (4) ポリアクリロニトリルの平均分子量が10000以上である、特許請求の範囲第(1)項～第(3)項のいずれか一項に記載の高吸水性物質。
- (5) 混合物中のポリアクリロニトリル(B)に対する澱粉(A)の固形分重量比(A/B)が0.2/1～10/1である、特許請求の範囲第(1)項～第(4)項のいずれか一項に記載の高吸水性物質。
- (6) 澱粉(A)、ポリアクリロニトリル(B)及びアルカリを混合し、ケン化することからなる高吸水性

物質の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高吸水性を有する物質及びその製造方法に関し、更に詳しくは澱粉とポリアクリロニトリルとからなる高吸水性物質及びその製造方法に関するものである。

〔産業上の利用分野〕

所謂「高吸水性樹脂」は、自重の数百倍もの水を吸収し、吸水後はゼリー状の膨潤ゲルになり、該膨潤ゲルは多少の圧力を加えても離水しないという特長ある性質を有している。そのため生理用品、紙オムツ、ベッドパッド等の保水剤、園芸用土壌保水剤、台所用使い捨て雑巾、医療用吸収剤、土木工事用止水剤などとして、多くの分野で広く利用されている。

〔従来技術〕

このような高吸水性物質(樹脂)としては、従来から、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチル化澱粉、架橋ポリエチレンオキシド、澱粉-ポリアクリル酸グラフト共重合体とその架橋

物、澱粉-ポリアクリロニトリルグラフト共重合体のアルカリケン化物などが知られている。特に、澱粉をベースとした吸水性材料は比較的安価で、吸水量も比較的高いという特長を有している。

〔本発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記の従来技術による高吸水性樹脂には、

- a) 純水では約800g/gという高い吸水率を示すが、0.9%生理食塩水又は人工尿などの遊離イオンが存在すると、吸水率は約70g/gに低下する、
- b) 澱粉-ポリアクリロニトリルグラフト共重合体のアルカリケン化物(以下HSPANと略記する)については、熱処理により吸水率が著しく低下する、すなわち熱安定性が悪い、などの欠点があつた。

ところで、上記欠点 a) に関しては、これまで使用モノマーにスルホン酸基、サルフェート基、リン酸基もしくはホスフェート基を導入する方法、アルカリケン化後にホルマリンで架橋する方法、

を呈するため)ものであつた。

従つて、本発明の目的は、上記 a), b) の欠点を解消した優れた物性を有し、かつ従来品に比べより簡単に製造できる高吸水性物質を提供することにある。

〔本発明の構成〕

本発明者は、上記目的達成のために鋭意研究を重ねた結果、澱粉とポリアクリロニトリルを単に混合し、アルカリでケン化することにより得られる物質が、上記 a), b) の欠点を解消又は改善するものであることを見出して本発明を完成した。

すなわち本発明の第1の態様は、澱粉(A)とポリアクリロニトリル(B)との混合物をアルカリケン化してなる高吸水性物質に関するものである。

本発明において使用される「澱粉」としては、コーンスターチ、馬澱粉、小麥澱粉、甘藷澱粉、ワキシ-コーンスターチ、ハイアミロースコーンスターチ、タピオカ澱粉、サゴ澱粉などの天然澱粉；エーテル化澱粉、エステル化澱粉、架橋澱粉、酸化澱粉などの化工澱粉；コーングリッツ、コーン

グラフト重合生成物にカルボキシ基などを導入する方法等が提案されている。しかし、前記いずれの方法も、上記欠点 a) の解消法として満足できるものではなかつた。

一方、上記欠点 b) を解消する方法は、これまで提案すらされていない。

本発明は上記 a), b) の欠点を改善又は解消するものである。すなわち、従来品に比べ、塩類を含む水溶液の吸水率及び、熱処理後における吸水率を、著しく向上させた高吸水性物質を提供することを目的とするものである。

加うるに、従来の高吸水性物質は、必ずしも簡単、かつ容易に行なえる工程のみによつて製造できるものではなかつた。例えばHSPANの製造は、(i)グラフト重合の前に反応を円滑にするため澱粉を糊化させ、(ii)グラフト重合反応のためにセリウム塩などの高価な開始剤を用い、(iii)粘度を低下させるためにメタノール、アセトン等の高価な有機溶媒を併用しなければならない(グラフト共重合体のアルカリケン化物は低濃度においても高粘度

フラワー、小麦粉などのタンパク質等を含む澱粉粉末等を例示でき、さらにこれらの澱粉に加えてカルボキシメチルセルロース等の加工セルロース、グアガム、マンナン等の多糖類を含有させたものであることもできる。

さらに、本発明における「澱粉」は澱粉分解物をも含み、その例としては、グルコース、オリゴ糖(マルトース、マルトトリオース、マルトテトラオース、マルトペンタオースなど)、シクロデキストリン、短鎖長アミロース、アミロデキストリン、デキストリン、アミロースの他、デキストラン、プルランなどの重合度が1以上のものが挙げられる。

本発明における「ポリアクリロニトリル」は、アクリロニトリルを原料として、従来から公知の方法、例えば水溶液重合(高分子合成実験法、p/49、東京化学同人)等により製造することができる。重合触媒としては、例えば過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、硝酸第二セリウムア

ンモニウム、硫酸第二セリウムアンモニウム等を用いることができ、一般には過硫酸塩を用いることが好ましい。

このようにして製造された重合体の平均分子量は、10000以上であることが好ましい。平均分子量が10000に満たない場合には、得られる吸水性物質の吸水量が低下し、水に可溶化する場合がある。実用上好ましい平均分子量は100000以上であり、さらに好ましくは300000以上である。

本発明における澱粉(A)とポリアクリロニトリル(B)との混合割合は、ポリアクリロニトリル(B)に対する澱粉(A)の固形分重量比(A/B)が0.2/1~10/1の範囲であることが好ましい。

A/Bが0.2/1に満たない場合には、得られる高吸水性物質が水可溶性となることがあるため、高い温度での熱処理が必要となり、また物質中の澱粉含有率が低いことから経済性等の実用性に欠けるものとなる場合がある。一方A/Bが10/1より大きい場合には、得られる高吸水性物質の吸水率が低くなる傾向がある。

本発明の高吸水性物質は、後に記載した実施例においてより明らかになるように、納水及び0.9%生理食塩水についても高い吸水率を示し、前記例示の如く容易にフィルム状にすることができることから、紙オムツ、生理用品、濡れナプキンなどに好適に使用できる。

さらに、後に記載した実施例に示すように、熱処理後の吸水率も高いという特長に着目すると、加熱成型を必要とする吸水性材料、例えば吸水性の熱可塑性樹脂素材等としても、有効に使用しうることが理解できよう。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

攪拌棒、窒素吹き込み管、温度計、還流冷却器を備えた反応器に水200部を入れ、40℃にて30分間攪拌し、窒素置換した。該反応器にアクリロニトリル22部、25部の水に0.3部の過硫酸カリウムを溶解したもの、25部の水に0.15部の亜硫酸水素ナトリウムを溶解したものをそれ

より好ましいA/Bは、0.3/1~4/1の範囲である。

本発明においては、澱粉とポリアクリロニトリルの混合物をアルカリでケン化する。アルカリによるケン化は常法によつて行うことができる。具体的には例えば、アルカリ濃度は好ましくは約0.5N~7.5Nの範囲とし、温度は好ましくは約85~200℃、より好ましくは約100~150℃の範囲とし、時間は好ましくは約1~3時間の範囲とすることができる。いずれにしろケン化の終点は、ケン化物が赤褐色から淡黄色に変化することから、容易に確認する目安にすることができる。

得られたケン化物は、中和処理又は中和、分離精製処理した後に、例えばテフロン板等の上に広げて乾燥し、本発明の高吸水性物質のフィルム状物を得る。

本発明の高吸水性物質は、所望により上記フィルム状物以外に粉末等の形状とすることもできる。要するに、その形状は最終用途に応じ色々な形体に変えることができる。

それに加え、40℃で3時間重合させた。得られた重合体をろ過、水洗、脱水、乾燥し、平均分子量425000のポリアクリロニトリルを得た。

該ポリアクリロニトリル1部とグルコース1部(すなわちA/B=1/1)を均一に混合し、0.7N水酸化ナトリウム水溶液20部を加え、湯浴で予備加熱し、赤褐色になつたら100℃のオーブン中で3時間ケン化した。ケン化終了後、反応液中の過剰の水酸化ナトリウムを水酢酸で中和し、次いでメタノールを加え、アルカリケン化物を沈澱させ、メタノールで洗浄した。洗浄後、水に分散し、濃縮後、テフロン板上に広げ、35℃で通風乾燥し、グルコースとポリアクリロニトリル混合物のアルカリケン化物のフィルムを得た。

実施例2

グルコースに代えてマルトース(重合度2)を用いた他は実施例1と同様な操作を行ない、マルトースとポリアクリロニトリルの混合物のアルカリケン化物のフィルムを得た。

実施例 3

グルコースに代えて短鎖長アミロース（平均重合度 23）を用いた他は実施例 1 と同様な操作を行ない、短鎖長アミロースとポリアクリロニトリル混合物のアルカリケン化物のフィルムを得た。

実施例 4

グルコースに代えて α -シクロデキストリン（重合度 6）を用いた他は実施例 1 と同様な操作を行ない、 α -シクロデキストリンとポリアクリロニトリルの混合物のアルカリケン化物のフィルムを得た。

実施例 5

グルコースに代えてプルラン（平均重合度 1234）を用いた他は実施例 1 と同様な操作を行ない、プルランとポリアクリロニトリル混合物のアルカリケン化物のフィルムを得た。

実施例 6

ポリアクリロニトリル 1 部とグルコース 1 部に代えて、ポリアクリロニトリル 0.5 部とコーンスターチ 1.5 部（すなわち $A/B = 3/1$ ）を用いた

は実施例 1 と同様な操作を行ない、コーンフラワーとポリアクリロニトリル混合物のアルカリケン化物のフィルムを得た。

比較例

コーンスターチ 1 部と水 12 部を窒素気流下 95℃、30 分間攪拌した。室温に冷却後、アクリロニトリル 1 部及び硝酸第二セリウムアンモニウム溶液（1N 硝酸中、セリウムイオン 0.1 モル/l）6.7 部を加え、25℃で 2 時間グラフト重合させた。

反応液を脱水、水洗、乾燥して、コーンスターチ-ポリアクリロニトリルグラフト共重合体を得た。

該コーンスターチ-ポリアクリロニトリルグラフト共重合体 2 部に、0.7N 水酸化ナトリウム水溶液 20 部を加え、湯浴で予備加熱し、赤褐色になつたら 100℃のオープン中で 2 時間ケン化した。ケン化終了後、反応液中の過剰の水酸化ナトリウムを氷酢酸で中和し、メタノールを加え、ポリマーを沈殿させ、メタノールで洗浄した。洗浄

後は実施例 1 と同様な操作を行ない、コーンスターチとポリアクリロニトリル混合物のアルカリケン化物のフィルムを得た。

実施例 7

グルコースに代えてコーンスターチを用いた他は実施例 1 と同様な操作を行ない、コーンスターチとポリアクリロニトリル混合物のアルカリケン化物のフィルムを得た。

実施例 8

コーンスターチとポリアクリロニトリルの混合比 A/B を 1/3 とした他は実施例 6 と同様な操作を行ない、コーンスターチとポリアクリロニトリル混合物のアルカリケン化物のフィルムを得た。

実施例 9

グルコースに代えて酸化澱粉（日本食品化工株式会社、MS#3800）を用いた他は実施例 1 と同様な操作を行ない、酸化澱粉とポリアクリロニトリル混合物のアルカリケン化物のフィルムを得た。

実施例 10

グルコースに代えてコーンフラワーを用いた他

後、水に分散させ、濃縮後、テフロン板上に広げ、35℃で通風乾燥し、コーンスターチグラフト共重合体のアルカリケン化物のフィルムを得た。

実施例 11（吸水率の測定）

実施例 1～10 及び比較例のフィルム状のアルカリケン化物を約 0.1g 精秤し、500ml のビーカーにとり、純水又は 0.9% 生理食塩水 500ml を加え、30 分間放置した。次に、80メッシュの篩で吸水されていない水を別し、篩の下からティッシュペーパーなどで余分の水分を除去した。吸水膨潤ゲルの重量を測定し、次式によりアルカリケン化物 1g 当りに換算した吸水率を求めた。

$$\text{吸水率 (g/g)} = \frac{\text{吸水ゲル重量 (g)} - \text{乾燥アルカリケン化物 (g)}}{\text{乾燥アルカリケン化物 (g)}}$$

得られた結果は、第 1 表に示す。

実施例 12（加熱処理品の吸水率）

実施例 1～10 及び比較例で得られたアルカリケン化物のフィルムを、135℃で 1 時間加熱処理して得られたフィルムの純水についての吸水率

を実施例 1 と同様にして測定した。得られた測定結果、及び熱処理後の吸水率を C とし、熱処理を施さないフィルム of 吸水率を D として、その比 (C/D) を百分率としてそれぞれ第 1 表に示した。

| 試 験 サンプル | 試 験 粉 | A/B | 吸 水 率 (g/g) | | | C/D ×100 (%) |
|-------------|-----------------|-----|-------------|-------|-------|-----------------|
| | | | 未 熱 処 理 | 熱 処 理 | | |
| | | | | 純 水 | 0.9% | |
| | | | | | 生理食塩水 | |
| 実施例1 | グルコース | 1:1 | 2309 | 136 | 1143 | 49.5 |
| 2 | マルトース | , | 1237 | 110 | 640 | 51.7 |
| 3 | 短鎖長 アミロース | , | 574 | 100 | 450 | 78.4 |
| 4 | α-シクロデキス トリン | , | * | 135 | 2145 | - |
| 5 | プルラン | , | * | 98 | 1161 | - |
| 6 | コーンスターチ | 3:1 | 1000 | 80 | 455 | 45.5 |
| 7 | , | 1:1 | 1400 | 96 | 678 | 48.4 |
| 8 | , | 1:3 | 2600 | 116 | 1362 | 52.4 |
| 9 | 酸化澱粉 | 1:1 | * | 119 | 1586 | - |
| 10 | コーンフラワー | , | 2630 | 130 | 1107 | 42.1 |
| 比較例 | コーンスターチ | - | 784 | 76 | 246 | 31.4 |

• 吸水ゲルが弱く測定不能。

〔 発明の效果 〕

本発明において得られる高吸水性物質は、次のような利点を有するものである。(第1表参照)

- 1) 純水の吸水率が従来品の約1.5~3倍という優れた値を示すものである。
- 2) 0.9%生理食塩水の吸水率が、従来品の約1.5~2倍であり先に記載した欠点a)を改善するものである。
- 3) C/Dで示した熱処理による吸水率(純水の)の低下が、従来品に比べはるかに少ない。すなわち熱処理後の吸水率は、従来品が約30%にまで低下するのに比べ、本発明のものは約40~80%という値を示すものである。しかも本発明のものの熱処理後の吸水率は約500~2100 g/gと著しく高く、その中には従来品の約8倍(実施例4)の値を示すものもあり、先に記載した欠点b)を充分に解消するものである。

さらに、本発明の高吸水性物質は、澱粉とポリアクリロニトリルを単に混合し、アルカリケン化

するだけで製造でき、従来例えばグラフト共重合体系の高吸水性物質と比較して、はるかに簡単、容易に製造できるという利点を併せ有するものである。